

(19)



Eur päisches Pat ntamt  
European Patent Office  
Offic uropéen des brevets



(11) Numéro de publication: **0 548 660 A1**

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: **92120909.4**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **H01M 4/60, H01M 10/40,  
H01M 14/00**

(22) Date de dépôt: **08.12.92**

(30) Priorité: **13.12.91 FR 9115521**

(43) Date de publication de la demande:  
**30.06.93 Bulletin 93/26**

(84) Etats contractants désignés:  
**DE DK FR GB IT**

(71) Demandeur: **ALCATEL ALSTHOM COMPAGNIE  
GENERALE D'ELECTRICITE  
54, rue La Boétie  
F-75382 Paris Cédex 08(FR)**

(72) Inventeur: **Andrieu, Xavier  
13, rue des Noyers  
F-91220 Bretigny sur Orge(FR)  
Inventeur: Kerreneur, Laurence  
c/o Alcatel Alsthom Recherche, Route de  
Nozay  
F-91460 Marcoussis(FR)**

(74) Mandataire: **Weinmiller, Jürgen et al  
Lennéstrasse 9 Postfach 24  
W-8133 Feldafing (DE)**

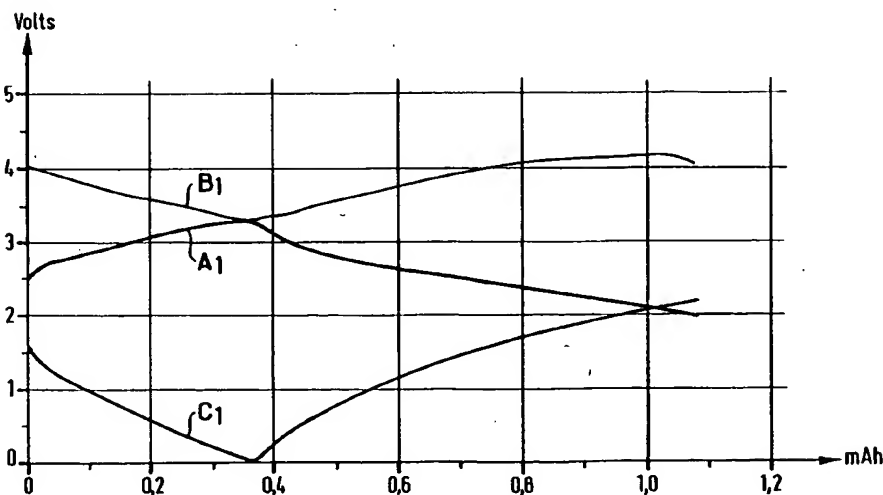
(54) **Supercondensateur à base de polymère conducteur.**

(57) Supercondensateur comportant une électrode positive, une électrode négative, toutes deux à base de polymère conducteur électronique dopé p, et un électrolyte, caractérisé par le fait qu'il comporte en outre une navette électrochimique constituée par un composé organique soluble dans ledit électrolyte, dans une proportion au moins égale à  $10^{-3}$  mole par

litre, dont le potentiel redox se situe dans la zone non capacitive dudit polymère conducteur électronique, et qui se réduit à l'électrode négative et s'oxyde à l'électrode positive de façon réversible si le potentiel de ces électrodes le permet.

La courbe C<sub>1</sub> de la figure illustre les variations de la tension au cours d'un cycle.

**FIG. 2**



**EP 0 548 660 A1**

La présente invention concerne un supercondensateur à base de polymère conducteur.

Les polymères conducteurs électroniques dopés p, comme le polypyrrole, le polythiophène, la polyaniline présentent en électrochimie un comportement de type pseudo-capacitif; autrement dit la quantité d'électricité stockée dans le matériau est proportionnelle à la tension appliquée. Cette propriété disparaît quand le polymère est dédopé et devient isolant.

Ces polymères conducteurs ont des capacités spécifiques très élevées, de l'ordre de 200 F/g, ce qui est bien supérieur à ce que l'on a avec des composés carbonés de type charbon actif. Ces matériaux peuvent donc être utilisés avantageusement comme matière active d'électrode dans des supercondensateurs.

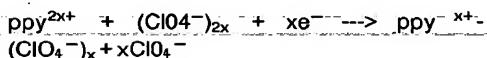
Les brevets EP-A-300330 et FR-A-89 10952 décrivent des supercondensateurs mettant en oeuvre le polypyrrole. Toutefois on constate que l'énergie stockée dans ces supercondensateurs (1/2 CV<sup>2</sup>) n'est pas très élevée en raison de leur faible tension (1,2 à 1,3 volts). C'est le glissement du potentiel moyen des électrodes qui est responsable de cette faible tension.

Si l'on prend l'exemple d'un supercondensateur dont les électrodes sont à base de polypyrrole (ppy) dopé par des ions ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, le fonctionnement en décharge peut être schématisé par les réactions suivantes:

- Electrode négative



- Electrode positive :



L'électrode négative se dope et l'électrode positive se dédope.

On constate qu'à cause des courants de fuite à haut potentiel, d'un rendement faradique faible des électrodes ou d'une surtension importante, l'électrode négative est "poussée" par l'électrode positive vers une zone non capacitive. Cela aboutit à une perte de capacité du condensateur (perte de capacité définitive dans le cas d'un cyclage unipolaire).

La présente invention a pour but de pallier ces inconvénients et de réaliser un supercondensateur à base de polymère conducteur dont la tension soit proche de la valeur théorique possible, par exemple 2 volts avec le polypyrrole.

La présente invention a pour objet un supercondensateur comportant une électrode positive, une électrode négative, toutes deux à base de

polymère conducteur électronique dopé p, et un électrolyte, caractérisé par la fait qu'il comporte en outre une navette électrochimique constituée par un composé organique soluble dans ledit électrolyte, dans une proportion au moins égale à 10<sup>-3</sup> mole par litre, dont le potentiel redox se situe dans la zone non capacitive dudit polymère conducteur électronique, et qui se réduit à l'électrode négative et s'oxyde à l'électrode positive de façon réversible si le potentiel de ces électrodes le permet.

Ainsi, au cours de la charge, si le potentiel de l'électrode négative devient égal ou inférieur au potentiel redox de ladite navette électrochimique, cette dernière est réduite. Elle est ensuite régénérée par oxydation à l'électrode négative.

Il en résulte que l'excursion en potentiel de l'électrode négative vers la zone non capacitive du polymère est limitée.

A titre indicatif la concentration de la navette dans l'électrolyte peut être comprise entre 10<sup>-3</sup> et 1 mole/litre.

Cela dépend principalement:

- de sa solubilité
- de sa constante de diffusion
- du nombre d'électrons échangés
- de la géométrie du supercondensateur.
- Ledit polymère est de préférence choisi parmi le polypyrrole,

le polythiophène, la polyaniline et leurs dérivés.

L'électrolyte est de préférence aprotique et à un domaine d'électroactivité étendu; il est du type des électrolytes utilisés dans les générateurs à base de lithium.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront au cours de la description suivante de modes de réalisation donnés à titre illustratif mais nullement limitatif. Dans le des-

- sin annexé :
- La figure 1 montre des courbes de cyclage (voltampérogrammes) pour un supercondensateur selon l'art antérieur.
  - La figure 2 montre des courbes de cyclage pour un supercondensateur selon l'invention.
  - La figure 3 montre des courbes analogues à celles de la figure 1 pour un supercondensateur de l'art antérieur.
  - La figure 4 montre des courbes analogues à celles de la figure 2, pour un supercondensateur selon l'invention.

#### Exemple 1 Art Antérieur

Un supercondensateur est réalisé à partir de deux électrodes de polypyrrole de 16 mg chacune. Il y a dans chaque électrode 20% de noir de carbone. Le polypyrrole est préparé selon le brevet FR-A.8910952.

L'électrolyte est une solution de carbonate de pro-

pylène  $\text{LiClO}_4$  1M.

L'ensemble est monté dans une cellule d'essai en téflon qui comporte une électrode de référence en lithium afin de mesurer le potentiel de chaque électrode de polypyrrole. Après montage et cyclage entre 0 et 2V les caractéristiques du supercondensateur sont les suivantes:

tension utile : 1,18V

capacités : 0,22 mAh; 0,67F

Les courbes de cyclage se trouvent sur la figure 1 (abscisses en mAh et ordonnées en volts). La courbe A correspond au potentiel de l'électrode négative, la courbe B à celui de l'électrode positive, et la courbe C à la tension de la cellule.

#### Exemple 2

On prend le supercondensateur de l'exemple 1. On ajoute en cours de cyclage à la solution électrolytique de la trinitrofluorénone à raison de 6/1000 (en poids).

Les caractéristiques mesurées après cet ajout sont les suivantes:

tension utile : 1,48V

capacités : 0,36mAh, 0,88F.

Les courbes de cyclage se trouvent sur la figure 2. Les courbes A1, B1, C1, sont à comparer aux courbes A,B,C de l'exemple 1.

L'énergie du supercondensateur (1/2 CV<sup>2</sup>) a été augmentée de 107% vis-à-vis de celle de l'exemple 1.

#### Exemple 3 Art Antérieur

On opère de la même manière que dans l'exemple 1 sauf pour la masse de polypyrrole de chaque électrode qui est de 13mg.

Les caractéristiques mesurées après montage sont les suivantes:

tension utile : 1,26V

capacités : 0,15mAh, 0,5F

Les courbes de cyclage se trouvent sur la figure 3, et sont référencées A', B', C'.

#### Exemple 4

On prend le supercondensateur de l'exemple 1 et on ajoute au cours du cyclage du 9,10 phénanthrènequinone dans la proportion de 6/1000 (en poids).

Les caractéristiques mesurées sont les suivantes:

tension utile : 1,6V

capacités : 0,4mAh, 0,9F

Les courbes de cyclage se trouvent sur la figure 4 et sont référencées A'1, B'1, C'1.

L'énergie du supercondensateur a été augmentée de 170%

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation précédents.

#### Revendications

1. Supercondensateur comportant une électrode positive, une électrode négative, toutes deux à base de polymère conducteur électronique dopé p, et un électrolyte, caractérisé par le fait qu'il comporte en outre une navette électrochimique constituée par un composé organique soluble dans ledit électrolyte, dans une proportion au moins égale à  $10^{-3}$  mole par litre, dont le potentiel redox se situe dans la zone non capacitive dudit polymère conducteur électronique, et qui se réduit à l'électrode négative et s'oxyde à l'électrode positive de façon réversible si le potentiel de ces électrodes le permet.
2. Supercondensateur selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ledit polymère conducteur est choisi parmi le polypyrrole, le polythiophène, la polyaniline et leurs dérivés.
3. Supercondensateur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que ledit électrolyte est aprotique.

FIG. 1

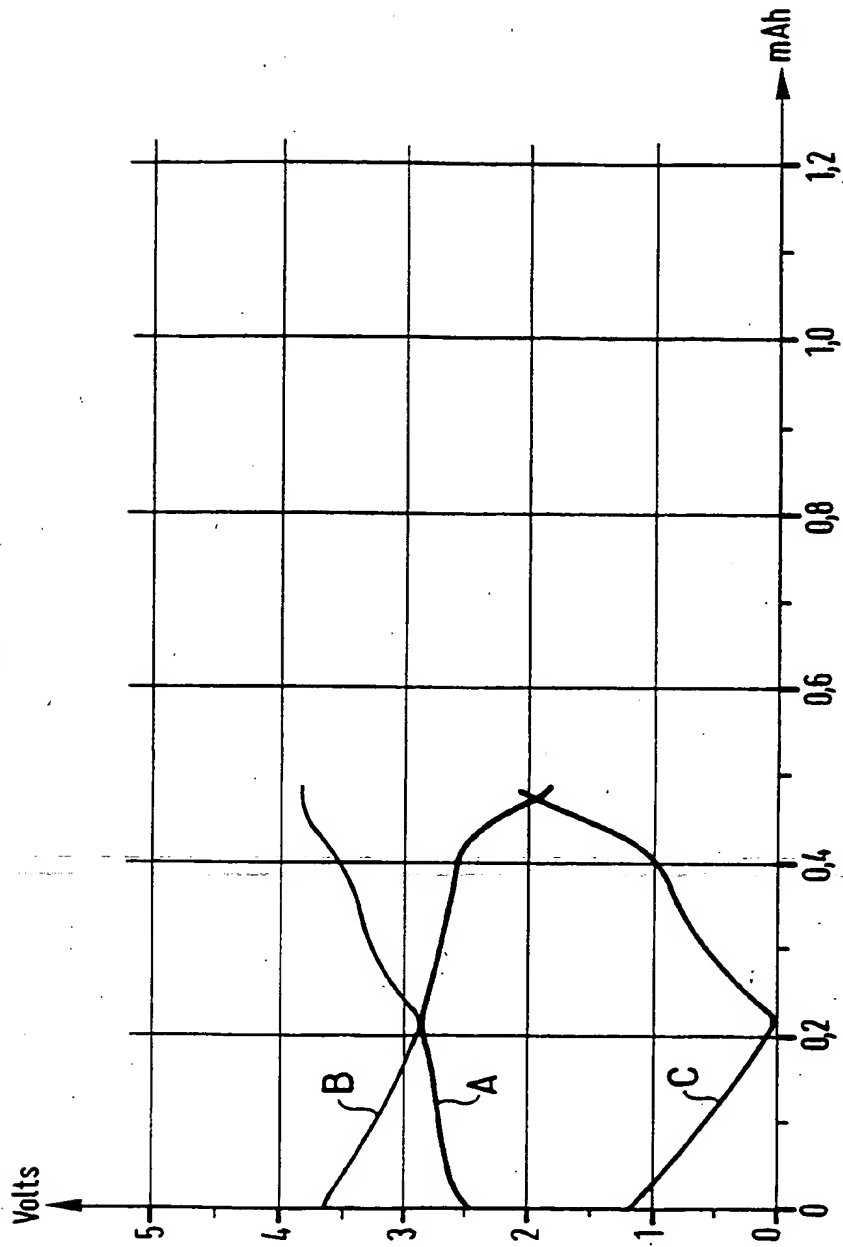


FIG. 2

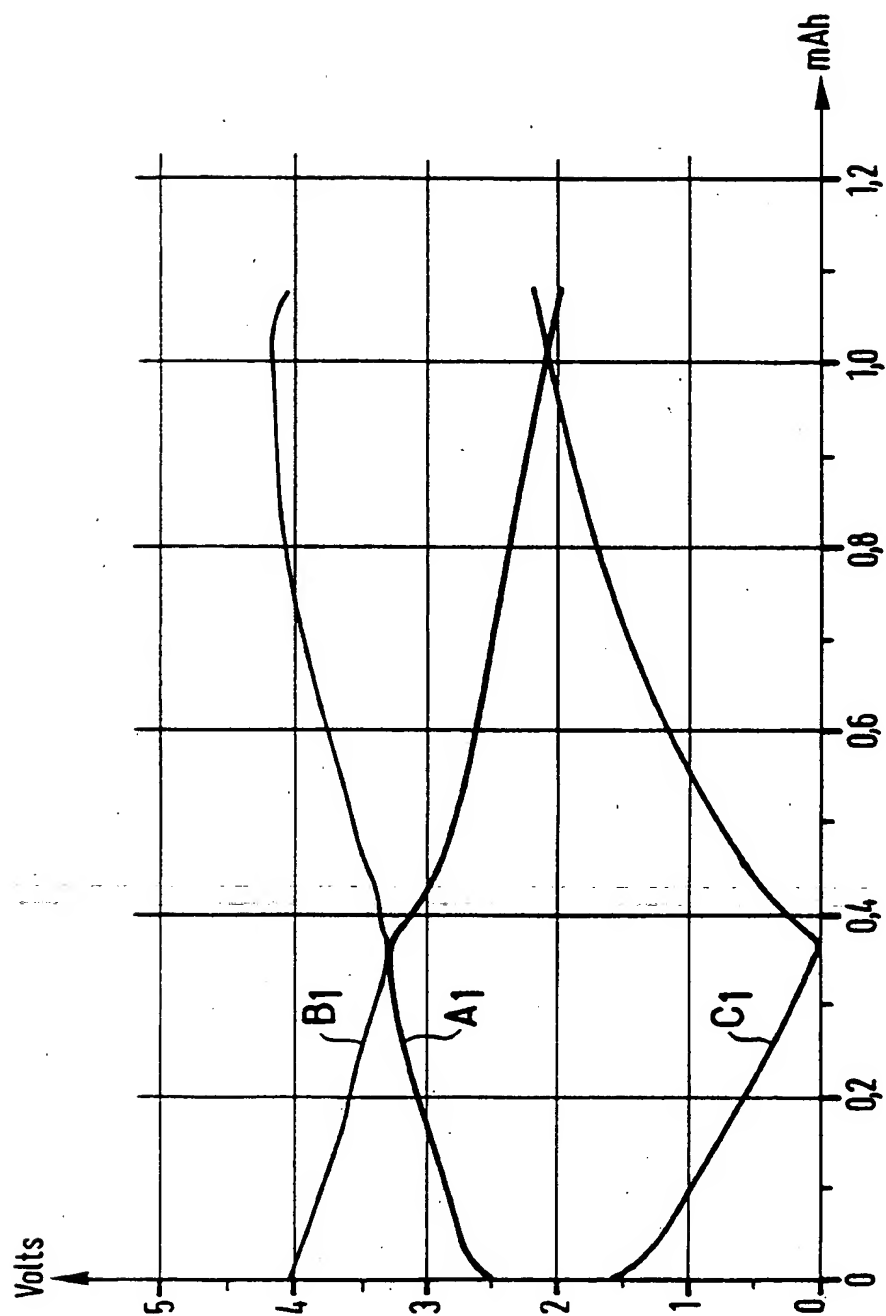


FIG. 3

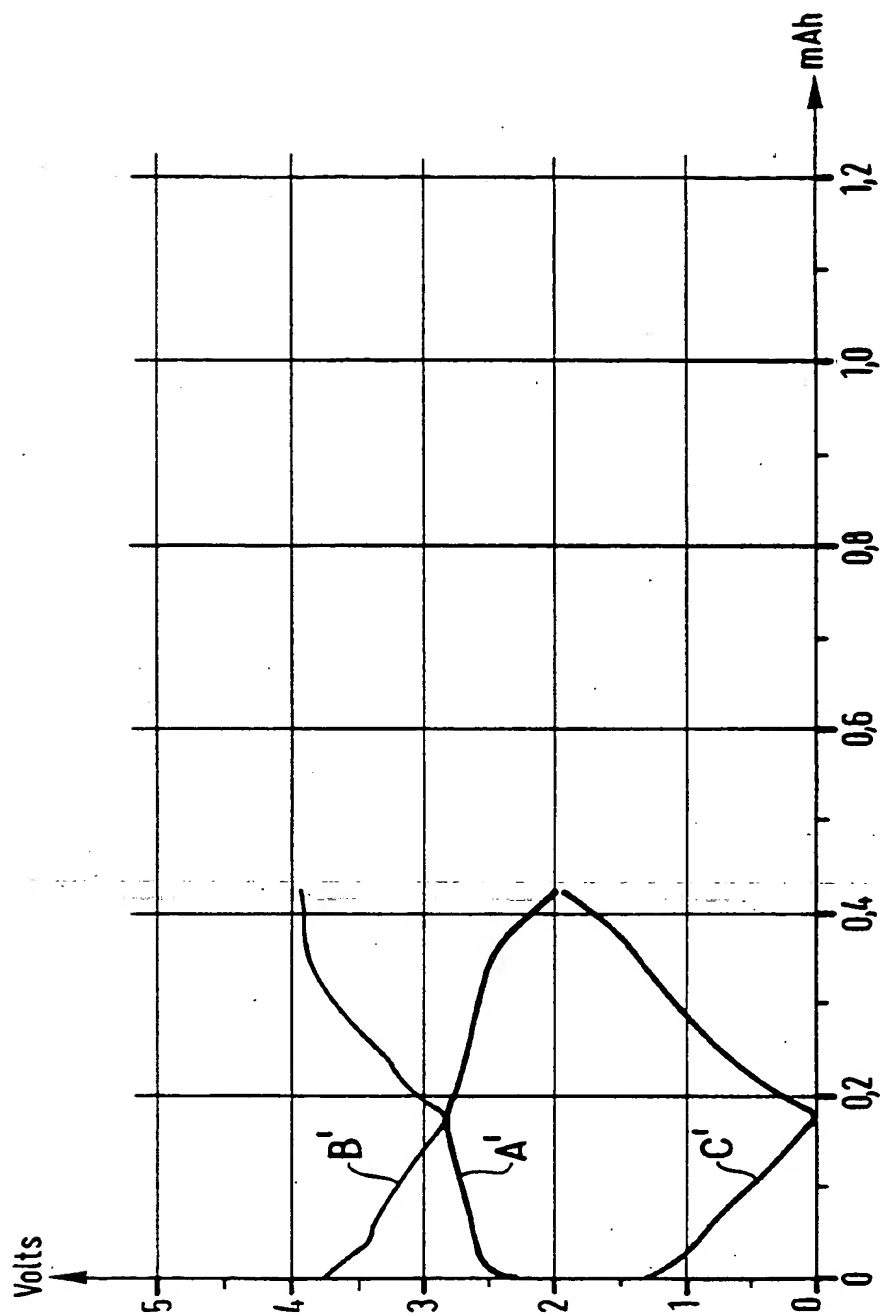
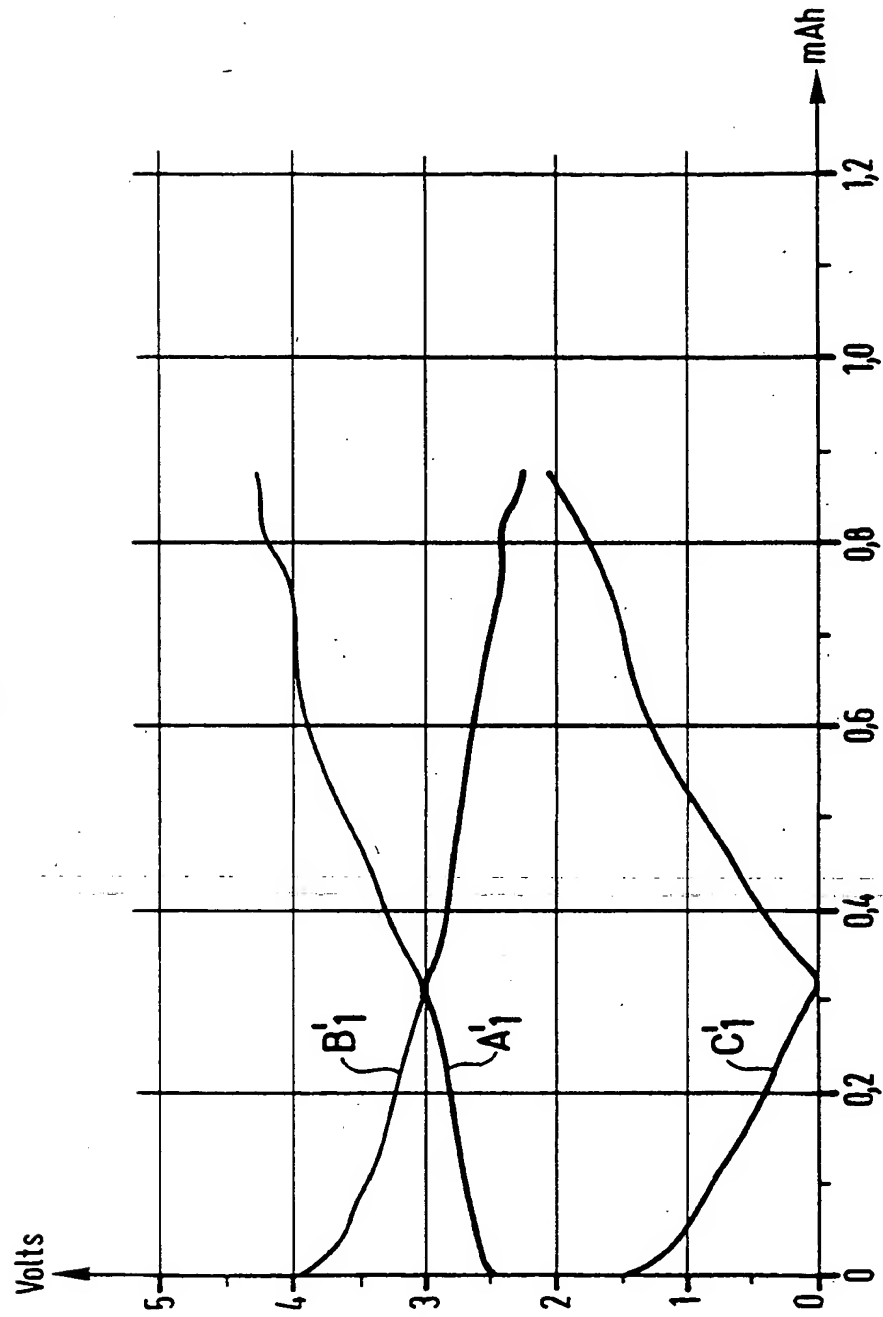


FIG. 4





Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 92 12 0909

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. CLS)
Y	EP-A-0 093 539 (THE STANDARD OIL COMPANY) * page 3, ligne 16 - page 4, ligne 18 * * page 7, ligne 16 - page 8, ligne 7 * * page 10, ligne 7 - page 12, ligne 5 * * page 16, ligne 15 - page 17, ligne 11 * ----	1	H01M4/60 H01M10/40 H01M14/00
Y	EP-A-0 136 635 (HITACHI LTD) *RESUME * page 10, ligne 5 - page 14, ligne 1 * ----	1	
A	EP-A-0 319 182 (EIC LABORATORIES INC) * page 2, ligne 46 - ligne 55 * ----	1	
A	EP-A-0 105 768 (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE) *RESUME * page 7, ligne 1 - page 8, ligne 11 * ----	1-3	
A	EP-A-0 265 821 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) *EN ENTIER* ----	1-3	
A	US-A-3 288 641 (ROBERT A. RIGHTMIRE) * colonne 2, ligne 6 - colonne 8, ligne 13 * ----	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. CLS)
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 94 (E-593)(2941) 26 Mars 1988 & JP-A-62 226 568 ( SANYO ELECTRIC CO LTD ) * abrégé *	1-3	H01M
-----			
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche <b>LA HAYE</b>		Date d'achèvement de la recherche <b>13 AVRIL 1993</b>	Rechercheur <b>DE VOS L.A.</b>
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons A : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite F : document intercalaire			

EPO FORM 150 (01/82) (P0007)